

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-145188

(43)Date of publication of application : 19.05.1992

(51)Int.CI.

C09J201/02
C08L 83/05
C08L101/00
C09J183/05
C09J201/10

(21)Application number : 02-268193

(71)Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.1990

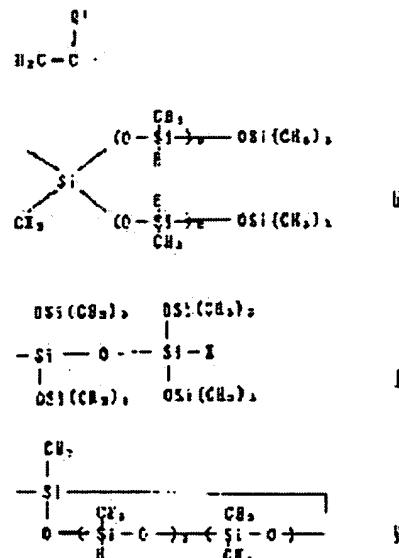
(72)Inventor : KUSAKABE MASATO
CHINAMI MAKOTO
IWAHARA TAKANAO
NODA KOJI
YONEZAWA KAZUYA

(54) TACKY ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a tacky adhesive composition having high curing rate and suitable also for line-production by using a compound having alkenyl group, a compound having plural hydrosilyl groups, a hydrosilylation catalyst and a tackifier resin as main components.

CONSTITUTION: The objective composition is composed mainly of (A) a compound having one or more alkenyl groups preferably expressed by formula I (R1 is H or methyl), (B) a compound having ≥ 2 hydrosilyl groups preferably expressed by formula II to formula IV (p is positive integer; q is 0 or positive integer; $2 \leq p+q \leq 4$), (C) a hydrosilylation catalyst preferably selected from chloroplatinic acid, platinum-olefin complex and platinum-vinylsiloxane complex and (D) a tackifier resin composed of (modified) phenolic resin, a rosin ester resin, a terpene resin, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-145188

⑮ Int. Cl. 5

C 09 J 201/02
 C 08 L 83/05
 101/00
 C 09 J 183/05
 201/10

識別記号

J A Q
 L R Y
 L S Y
 J G M

庁内整理番号

6770-4 J
 6939-4 J
 7167-4 J
 6939-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)5月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全16頁)

⑭ 発明の名称 粘着剤組成物

⑮ 特願 平2-268193

⑯ 出願 平2(1990)10月4日

⑰ 発明者	日下部 正人	兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17 三青荘
⑰ 発明者	千波 誠	兵庫県神戸市垂水区舞子台6丁目6-5-12
⑰ 発明者	岩原 孝尚	兵庫県神戸市須磨区北落合1丁目1-324-403
⑰ 発明者	野田 浩二	兵庫県神戸市垂水区小東山6丁目11-21
⑰ 発明者	米沢 和弥	兵庫県神戸市垂水区つつじが丘5-12-11
⑰ 出願人	鐘淵化学工業株式会社	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑰ 代理人	弁理士 伊丹 健次	

明 系田 雄志

〔従来の技術と問題点〕

1. 発明の名称

粘着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 下記の成分 (A) ~ (D) を主成分とする
粘着剤組成物:

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) 粘着付与樹脂。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は粘着剤組成物に関する。さらに詳しくは、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、およびヒドロシリル化触媒を主成分とする、付加型硬化性の粘着剤組成物に関する。

粘着剤は感圧接着剤とも呼ばれ、指先で押す程度の小さい圧力で対象物表面に容易に接着する性質を有している。このような粘着剤は、例えば、セロハンテープ、電気絶縁用ビニルテープ、マスキングテープ、粘着シート、粘着ラベルなどの粘着製品に使用されている。特に、ポリ塩化ビニル製の支持体を有する粘着テープは、安価であること、優れた耐水性や電気特性を有すること、などの種々の優れた特性を有するため多用されている。

前記粘着テープに使用される粘着剤として、天然ゴム、合成ゴムなどを主成分とするもの、およびアクリル酸エチル共重合体を主成分とするものが主に使用されている。しかしながら、これらの粘着剤組成物は、一般に熱、光などによって劣化しやすく、該粘着剤組成物を用いた粘着製品を屋外で使用すると、耐候性が不充分なため、末端剥がれ等が生じやすく、この結果、粘着製品としての機能を充分に果たすことができない。この問題を解決するために、ケイ素原子に結合した水酸

基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体、および粘着付与樹脂を含有してなる粘着剤組成物が開発されている(特開平1-170681)。

しかし、この粘着剤組成物は、官能性シリル基の縮合反応によって硬化するので硬化速度が遅く、ライン生産に不都合であるという問題点があった。

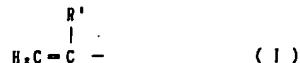
(問題点を解決するための手段)

本発明は前記のごとき問題を解決するためになされたものであり、下記の成分(A)～(D)を主成分として含有してなる粘着剤組成物を内容とする。

- (A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、
- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する化合物、
- (C) ヒドロシリル化触媒、
- (D) 粘着付与樹脂。

本発明の(A)成分である、分子中に少なくと

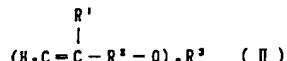
も1個のアルケニル基を有する化合物としては特に制限はなく、低分子化合物から有機重合体に至る各種のものを用いることができる。アルケニル基としては特に制限はないが、式(I)



(式中、R¹は水素またはメチル基)

で示されるアルケニル基が好適である。

(A) 成分を具体的に記述すると、まず、式(II)



(R¹は水素またはメチル、R²は炭素数1～20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合が含有されていてもよい。R³は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数。)で表されるエーテル結合を有する化合物が挙げられる。

式(II)中、R²は炭素数1～20の2価の炭化水素基を表すが、R²の中には、1個以上のエーテル結合が含有されていても構わない。具体的には、

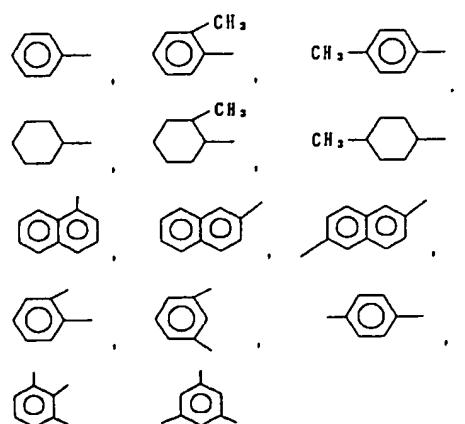
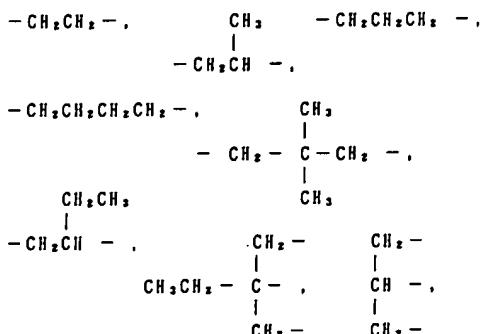
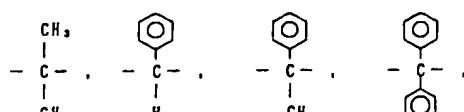
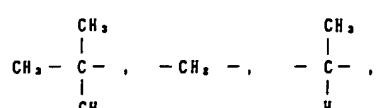
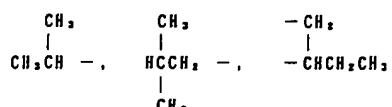
-CH₂-， -CH₂CH₂-， -CH₂CH₂CH₂-，

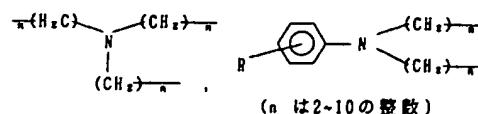
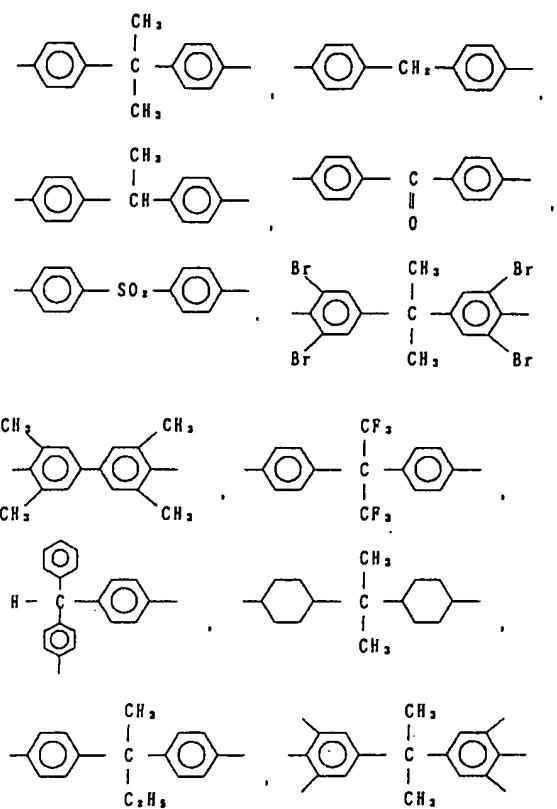
$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH_2CHCH_2-, -CH_2CH_2CH_2-, \\ -CH_2CH_2O-CH_2CH_2-, -CH_2CH_2O-CH_2CH_2CH_2- \end{array}$

などが挙げられる。合成上の容易さから-CH₂-が好ましい。

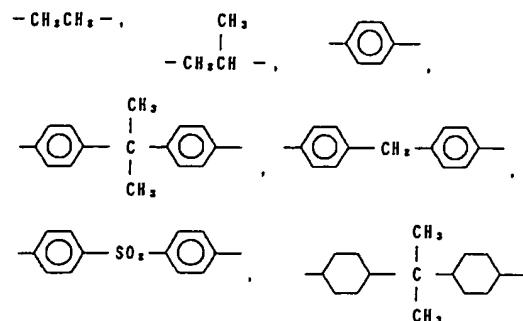
式(II)中、R³は芳香族または脂肪族系の有機基である。具体的に示すならば、

CH₃-， CH₂CH₂-， CH₃CH₂CH₂-，





などが挙げられる。これらのうちで、下記のものが好ましい。



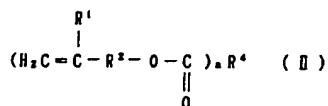
R³は有機重合体であってもよく、各種のものを用いることができる。

まず、ポリエーテル系重合体としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体等が好適に使用される。その他の主鎖骨格を持つ重合体としては、

アジピン酸などの2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体、エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソブレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、イソブレンとブタジエン、アクリロニトリル、ステレン等との共重合体、ポリブタジエン、ブタジエンとステレン、アクリロニトリル等との共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、イソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、ステレンなどとの共重合体を水素添加して得られるポリオレフィン系重合体、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エステルと、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、ステレンなどとのアクリル酸エステル系共重合体、前記有機重合体中でのビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体、ポリサルファイド系重合体、ε-カプロラク

タムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン66、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン610、ε-アミノウンデカノン酸の縮重合によるナイロン11、ε-アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち、2成分以上の成分を有する共重合ナイロンなどのポリアミド系重合体、例えばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体などが例示される。

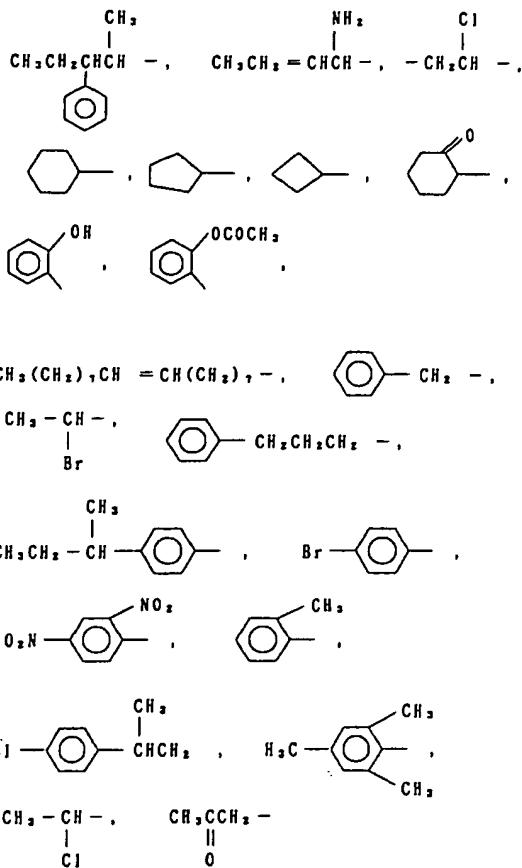
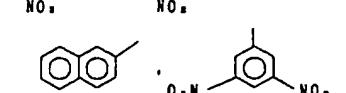
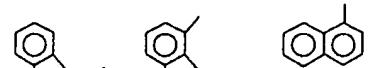
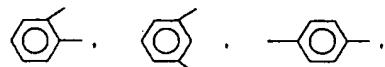
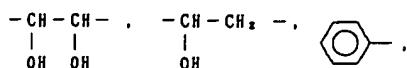
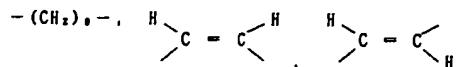
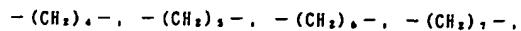
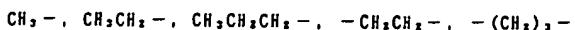
次に、一般式(Ⅲ)



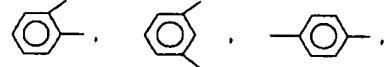
(R¹は水素またはメチル基、R²は炭素数1~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合を含有していてよい。R⁴は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数。)で表されるエステル結合を有する化合物が挙げられる。

式(Ⅲ)中、R²は式(Ⅱ)におけるR²と同一である。

また、R⁴は、芳香族系または脂肪族系の1~4価の有機基である。具体的に示すならば、



などが挙げられる。これらのうちで下記のものが好ましい。



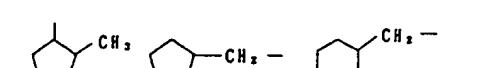
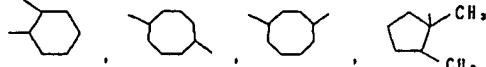
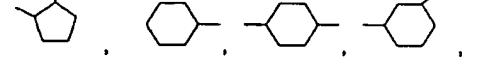
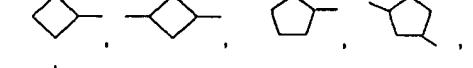
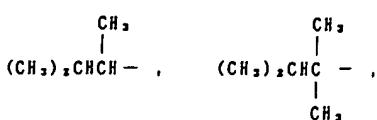
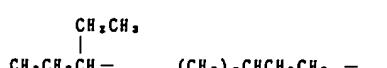
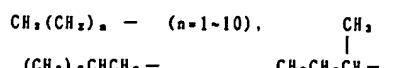
R⁴は有機重合体であってもよく、式(Ⅱ)のエーテル系化合物で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。

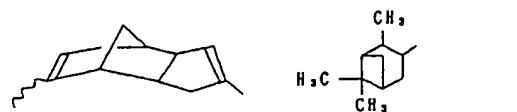
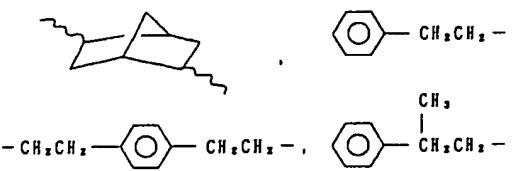
次に、一般式(IV)



(R¹は水素またはメチル基、R²は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数)で示される化合物が挙げられる。

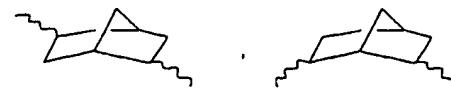
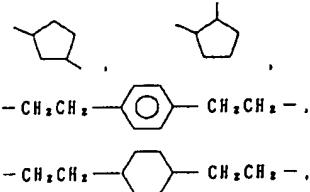
式(IV)中、R²は脂肪族または芳香族の有機基を表すが、具体的には、





などが挙げられる。

これらのうちで、 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n=1 \sim 10$)、

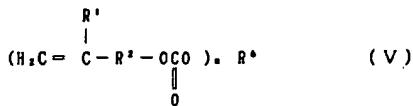


が好ましい。

さらに $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n=1 \sim 10$) が特に好ましい。

R^1 は有機重合体であってもよく、式 (II) の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。

(A) 成分の具体例としては、さらに一般式 (V)

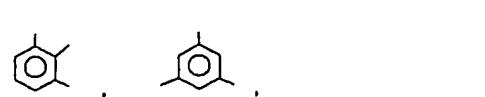
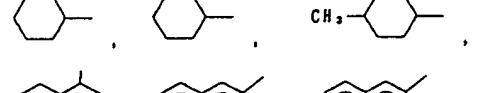
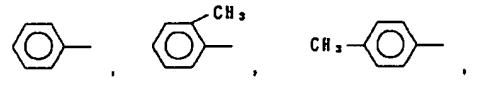
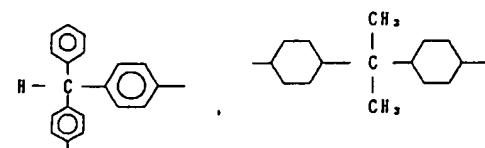
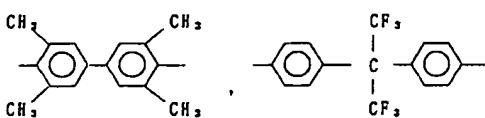
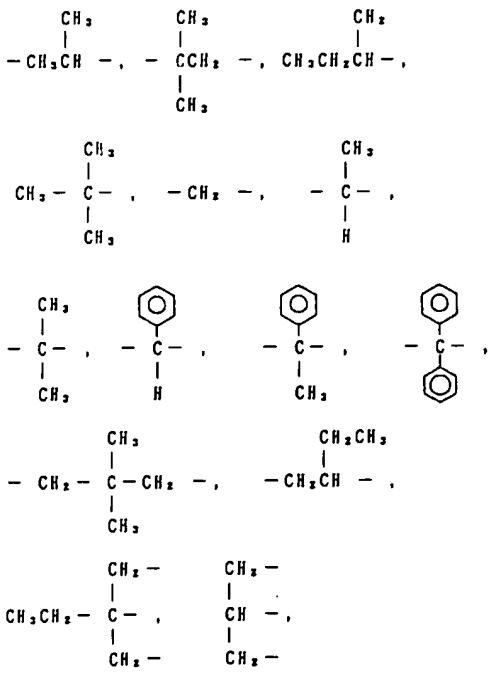


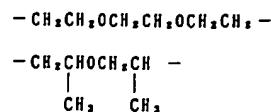
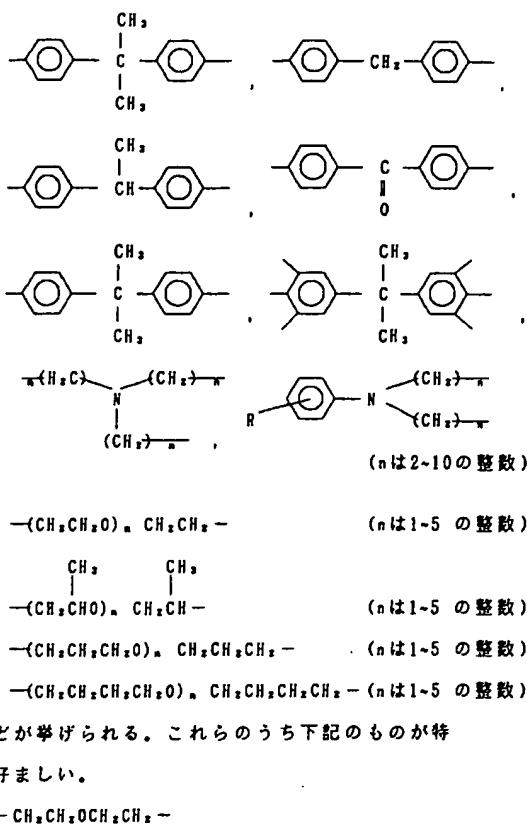
(R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基で 1 個以上のエーテル結合を含有していてもよい。 R^2 は脂肪族または芳香族の有機基、 a は正の整数。) で表されるカーボネット結合を有する化合物が挙げられる。

式中、 R^2 は式 (II) 中の R^2 に同じである。

また、 R^1 としては、

CH_3- , CH_2CH_2- , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,





R^* は有機重合体であってもよく、式(II)の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。

(A) 成分として、有機重合体を使用する場合、アルケニル基を重合体に導入する方法については、種々提案されているものを用いることができるが、重合後に導入する方法と重合中に導入する方法に大別することができる。

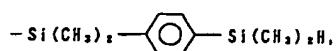
重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシド基等の官能基を有する重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基、及び、アルケニル基を有する有機化合物を反応させることにより、アルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入することができる。上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル

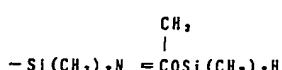
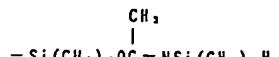
酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸プロマイト等の $\text{C}_2=\text{C}_2$ の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物や、アリルクロロホルムート、アリルブロモホルムート等の $\text{C}_2=\text{C}_2$ の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えばラジカル重合法で製造する場合に、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等の分子中にラジカル反応性の低いアルケニル基を有するビニルモノマー、アリルメルカプタン等のラジカル連鎖移動剤を用いることにより、重合体の主鎖、または、末端にアルケニル基を導入することができる。

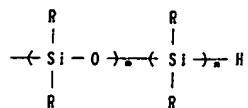
アルケニル基含有有機重合体は、線状でも、枝分かれ状でもよく、分子量は 500 ~ 50000 の任意のものが好適に使用できるが、1000 ~ 20000 のものが特に好ましい。アルケニル基は分子末端にあっても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作成する場合には、分子末端にある方が有効網目長が長くなるので好ましい。

本発明の(B)成分である、分子中に少なくとも 2 個のヒドロシリル基を有する有機化合物としては特に制限はないが、ヒドロシリル基を含む基を具体的に例示するならば、 $-\text{Si}(\text{H})_2(\text{CH}_3)_2-n$, $-\text{Si}(\text{H})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2-n$, $-\text{Si}(\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2-n$ ($n = 1 \sim 3$), $-\text{SiH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ などのケイ素原子 1 個だけ含有するヒドロシリル基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{H}$,

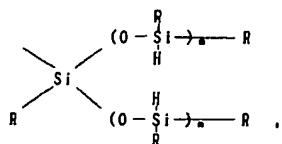




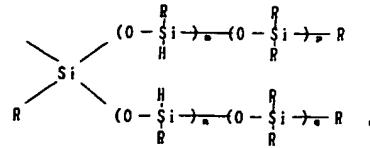
などのケイ素原子を2個含む基、



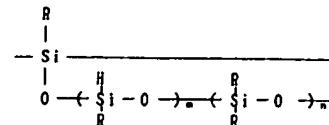
(式中、RはH, OSi(CH₃)₃、および炭素数が1~10の有機基より選ばれる基であり各々のRは同じでも異なっていてもよい。m, nは正の整数で、且つ2 ≤ m + n ≤ 50)



(R , m , α は上記と同じ)



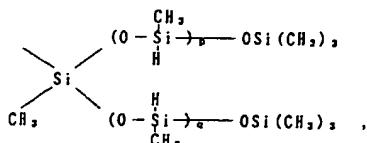
(式中、 R は上記に同じ、 m は正の整数、 n 、 p 、 q は0または正の整数で、且つ $1 \leq m+n+p+q \leq 50$)



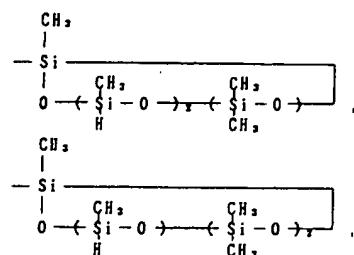
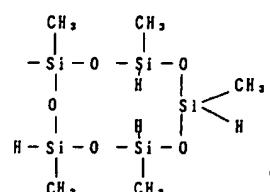
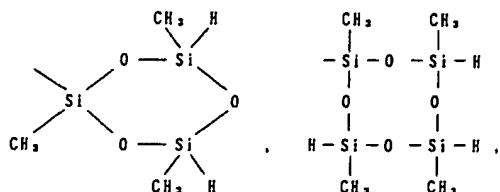
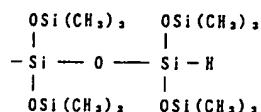
(式中、Rは上記に同じ、mは正の整数、nは0または正の整数で、且つ $2 \leq m+n \leq 50$)
などで示される横状、枝分かれ状、環状の各種の多価ハイドロジェンシロキサンより誘導された基などが挙げられる。

上記の各種のヒドロシリル基のうち、本発明のヒドロシリル基含有化合物の、(A)成分に対する相溶性を損なう可能性が少ないとする点から、ヒドロシリル基を構成する基の部分の分子量は500以下が望ましく、さらにヒドロシリル基の反

応性も考慮すれば、下記のものがものが好ましい。



(式中、 p は正の整数、 q は 0 または正の整数であり、かつ $2 \leq p+q \leq 4$)

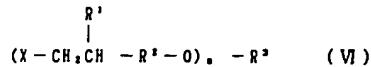


同一分子中にヒドロシリル基含有基が2個以上存在する場合には、それらは互いに同一でも異なっても構わない。(B)成分中に含まれるトータルのヒドロシリル基の個数については、少なくとも、1分子中に2個あれば良いが、2~15個が好ましく、3~12個が特に好ましい。本発明のヒドロシリル基含有化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に、アルケニル基を含有する化合物(A)成分)と混合してヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が15より多くなると、(B)成分の安定性が悪くなり、そのうえ、硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存

し、ボイドやクラックの原因となる。

(B) 成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はないが、低分子量のものから重合体にいたる各種の化合物を用いることができる。

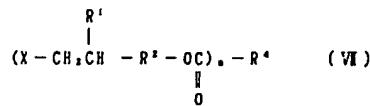
具体的に例示すると、式(VI)



(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²、R³は、式(II)におけるR¹、R²、R³とそれぞれ同じものを用いることができる。)

で表されるエーテル結合を有する化合物、

式(VII)



(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²、R⁴は、式(III)におけるR¹、R²、R⁴とそれぞれ同じものを用いることができる。)

で表されるエステル結合を有する化合物、

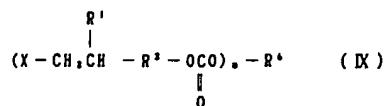
式(VIII)



(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²は、式(IV)におけるR¹、R²とそれぞれ同じものを用いることができる。)

で表される炭化水素系の化合物、

さらに、式(IX)



(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²、R⁴は、式(V)におけるR¹、R²、R⁴とそれぞれ同じものを用いることができる。)

で表されるカーボネート結合を有する化合物を挙げることができる。

(B) 成分として有機重合体を用いる場合、重合体は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は500～50000の任意のものが好適に使用できるが、500～20000のものが特に好ましい。

(B) 成分のヒドロシリル基は、分子末端にあつ

ても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作製する場合には、分子末端にある方が有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

(B) 成分の製造方法としては特に制限はなく、任意の方法を用いればよい。例えば、(i) 分子内にSi—Cl基をもつ有機化合物をLiAlH₄、NaBH₄などの還元剤で処理して該化合物中のSi—Cl基をSi—H基に還元する方法、(ii) 分子内にある官能基Xを持つ有機化合物と分子内に上記官能基と反応する官能基Y及びヒドロシリル基を同時にもつ化合物とを反応させる方法、(iii) アルケニル基を持つ有機化合物に対して少なくとも2個のヒドロシリル基を持つポリヒドロシラン化合物を選択ヒドロシリル化することにより、反応後もヒドロシリル基を該化合物の分子中に残存させる方法などが考えられる。これらのうち(iii)の方法が特に好ましい。

(A) 成分と(B) 成分の組合せとしては、任意のものを組み合わせができるが、(A)

成分と(B) 成分のいずれか一方または両方が有機重合体であることが好ましく、そのなかでも、ポリプロピレンオキシド系重合体が好ましい。

(A) 成分と(B) 成分の両方が低分子量化合物であると、得られる硬化物の架橋密度が高くなり、粘度が低下するので粘着剤組成物としては好ましくない。

本発明の(C) 成分であるヒドロシリル化触媒としては、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金—オレフィン錯体(例えば、Pt(CH₂=CH₂)_n(PPh₃)₂Pt(CH₂=CH₂)_m);白金—ビニルシロキサン錯体(例えば、Pt_n(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)_m; Pt[(MeViSiO)_n]);白金—ホスフィン錯体(例えば、Pt(PPh₃)_n; Pt(PBu₃)_n);白金—ホスファイト錯体(例えば、Pt[P(OPh)₃]_n)(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、m、nは整数を表す)、ジカルボニルジクロ

ロ白金、また、アシュビー (Ashby) の米国特許第 3 1 5 9 6 0 1 および、3 1 5 9 6 6 2 号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにラモロー (Lamoreaux) の米国特許第 3 2 2 0 9 7 2 号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。さらに、モディック (Modic) の米国特許第 3 5 1 6 9 4 6 号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体が好ましい。

触媒量としては特に制限はないが、(A) 成分中のアルケニル基 1 mol に対して $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mol}$ の範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol}$ の範囲で用いるのがよい。 10^{-8} mol

より少ないと硬化が充分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一般に高価で高純度であり、また、水素ガスが大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので 10^{-1} mol より多量に用いない方がよい。

本発明においては、粘着剤組成物が貴金属触媒を用いたアルケニル基に対する Si-H 基の付加反応によって硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行なう上で好都合である。

本発明の (D) 成分である粘着付与樹脂には特に限定ではなく、通常使用されるものを使用できる。具体例としては、例えばフェノール樹脂、変性フェノール樹脂（例えばカシューオイル変性フェノール樹脂、トール油変性フェノール樹脂など）、テルペンフェノール樹脂、キシレン-フェノール樹脂、シクロヘンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、フェノール変性石油樹脂、ロジンエステル樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、テルペン樹脂などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

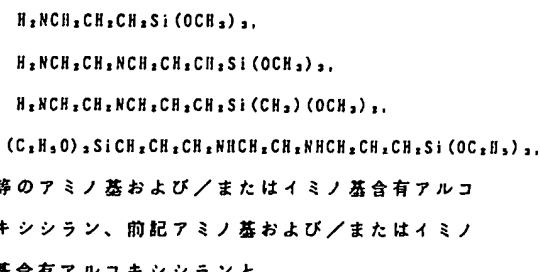
粘着付与樹脂の使用量は、(A) 成分と(B) 成分の合計量 100 重量部に対して $10 \sim 140$ 重量部、さらには $15 \sim 80$ 重量部が好ましい。

(B) 成分であるヒドロシリル基含有化合物を上記の選択ヒドロシリル化により製造する場合、反応後にも (B) 成分中にヒドロシリル化触媒が含まれているので、一般にその安定性が良好でなく、長期間放置したり、湿分が混入したりすると Si-H 基の Si-OH 基への転化が起こり、粘度増大やゲル化等の現象が見られる。従って、(B) 成分の中に貯蔵安定性改良剤を含有させることが好ましい。このような化合物としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物などを好適に用いることができる。貯蔵安定性改良剤の使用量は (A) 成分及び (B) 成分に均一に分散する限りにおいて、ほぼ任意に選ぶことができるが、(B) 成分の Si-H 基含有化合物 1 mol に対し、 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ mol}$ の範囲で用いることが好ましい。これは、 10^{-4} mol 未

満では (B) 成分の貯蔵安定性が充分に改良されず、 10^{-1} mol を越えると硬化を阻害するからである。貯蔵安定性改良剤は単独で用いても、また2種以上を混合して用いてもよい。

本発明の組成物には、さらに必要に応じて、各種支持体（プラスチックフィルム、金属ホイル、紙など）に対する接着性を向上させるための含窒素シラン化合物、可塑剤や軟化剤、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤、溶剤、シリコン化合物などを適宜添加してよい。

前記含窒素シラン化合物の具体例としては、例えば、





のようなエポキシシラン化合物との反応生成物、前記アミノ基および／またはイミノ基含有アルコキシシランと



のようなメタクリルオキシシラン化合物との反応生成物などが挙げられる。

前記含窒素シラン化合物の使用量は、(A) 成分と(B) の合計量 100 重量部に対して 0.01 ~ 10 重量部が好ましく、0.1 ~ 5 重量部がさらに好ましい。

前記可塑剤や軟化剤の具体例としては、例えばジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ポリプロピレングリコール、塩素化バラフィン、液状ポリブタジエンなどが挙げられる。

前記充填剤の具体例としては、例えばシリカ微粉末、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウム、カーバ

ポンブラックなどが挙げられる。これらの充填剤の中では、特にシリカ微粉末、とりわけ粒子径が 70 ~ 50 nm (BET 比表面積が 50 ~ 380 m²/g) 程度の微粉末シリカが好ましく、その中でも表面処理を施した疏水性シリカが、強度を好ましい方向に改善する働きが大きいので特に好ましい。

〔実施例〕

次に実施例により本発明の組成物を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

合成例 1

特開昭 53-134095 に開示された方法に従って、末端にアリル型オレフィン基を有するポリオキシプロピレンを合成した。

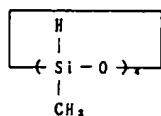
平均分子量 3000 であるポリオキシプロピレングリコールと粉末苛性ソーダを 60 °C で搅拌し、プロモクロロメタンを加えて、反応を行い、分子量を増大させた。次に、アリルクロライドを加えて、110 °C で末端をアリルエーテル化した。こ

れをケイ酸アルミニウムにより処理して、精製末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレンを合成した。

このポリエーテルの平均分子量は 7960 であり、ヨウ素価から末端の 9.2% がオレフィン基であった。E 型粘度系による粘度は 130 ポイズ (40 °C) であった。

合成例 2

200 mL の 4 口フラスコに、3 方コック付冷却管を、均圧滴下ロート、温度計、マグネット・チップ、ガラスストッパーを取りつけたものを用意した。N₂ 霧囲気下で環状ポリハイドロジェンシロキサン



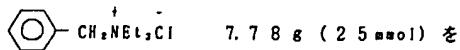
(信越化学製、LS 8600) 12.03 g (50 mmol) 及びトルエン 20 mL をフラスコ内に仕込んだ。1, 9-デカジエン 2.76 g (20 mmol)、塩化白金酸触媒溶液 (H₂PtCl₆ · 6H₂O 1 g) をエタノ-

ル 1 g、1, 2-ジメトキシエタン 9 g に溶かした溶液) 20 μL をトルエン 30 mL に溶解したものを滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを 50 °C のオイルバスにつけ、N₂ 霧囲気下にて該トルエン溶液をフラスコ内へ 2 時間かけて滴下した。滴下終了後 50 °C でさらに 1 時間反応させた時点での IR スペクトルを測定したところ、1640 cm⁻¹ の付近のオレフィンの吸収が完全に消失していたのでこの時点で反応を終了した。反応が終了した該トルエン溶液を塩化アンモニウム飽和水溶液 (100 mL × 2)、交換水 (100 mL × 1) で洗浄後、Na₂SO₄ で乾燥した。Na₂SO₄ を濾過して取り除き、ベンゾチアゾール (13 μL、0.12 mol) を加え、揮発分をエバボレートして除去後、80 °C で減圧脱気することにより 9.11 g の無色透明の液体を得た。該炭化水素系化合物中のヒドロシリル基は 2170 cm⁻¹ の強い吸収として確認された。また 300 MHz の NMR で Si-H のピークと Si-CH₃ とのプロトンの強度比 (実測値 0.216) と計算上の強度比を比較することによ

って該化合物は平均して下記式の構造を有する ($n = 1$ (MW=998) が 5.3%、 $n = 2$ (MW=1377) が 4.7%) 混合物であることがわかった。これをもとに単位重量中の Si - H 基の数を計算すれば 0.769 mol / 100 g であった。

合成例 3

ビスフェノール A 114 g (0.5 mol)、5 N 水酸化ナトリウム水溶液 250 mL (1.25 mol) 及びイオン交換水 575 mL をよく混合した。次に相間移動触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロライド



加えた。該水溶液にアリルブロマイド 242 g (2.0 mol) をトルエン 300 mL に溶解した溶液を、滴下ロートより徐々に滴下した。80 °C で 2 時間攪拌しながら反応させた。この時点で水層の pH を測定すると酸性になっていたので加熱攪拌を止めた。重曹水で有機層を洗浄した後、更にイオン交換水で洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥した。エバボレ

ーションにより揮発分を除去後、80 °C で 2 時間減圧乾燥することにより、淡黄色の粘稠な液体 146 g (収率 95%) を得た。この粘稠な液体は元素分析、300 MHz ^1H NMR、IRスペクトルなどの同定により、ビスフェノール A のジアリルエーテルであることが確認された。

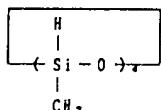
IR (neat) cm^{-1} : 3070 (m, ν -C-H), 3030 (s), 2960 (s), 2920 (s), (ν C-H), 1645 (m, ν C-H), 1620 (s), 1520 (s), 1290 (s), 1235 (s), 1180 (s), 1025 (s), 1000 (s), 920 (s), 825 (s)

元素分析、計算値 C, 81.78% : H, 7.84%

実測値 C, 81.9%; H, 7.96%

合成例 4

搅拌棒、滴下ロート、温度計、3方コック、冷却管を備え付けた 200 mL の 4 つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ハイドロジェンポリシロキサン



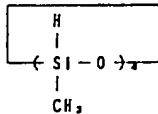
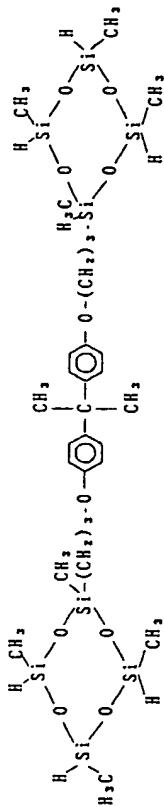
(信越化学製、LS 8600) 12.03 g (5.0 mmol) 及びトルエン 20 mL をフラスコ内に仕込んだ。

合成例 3 で合成したビスフェノール A ジアリルエーテル 6.16 g (2.0 mmol)、塩化白金酸触媒溶液 ($\text{HgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.0 g をエタノール / 1, 2-ジメトキシエタン (1/9 V/V) 9 g に溶解したもの) 4.1 μ L をトルエン 50 mL に溶解しよく混合した後、滴下ロート内へ仕込んだ。70 °C で該トルエン溶液をフラスコ内に 1.5 時間かけて滴下した。更に 80 °C で 5 時間反応させた時点で、IRスペクトルを取ったところ、1645 cm^{-1} のオレフィンに由来する吸収が完全に消失していたのでこの時点で反応を終了した。反応混合物にジメチルアセチレンカルボキシレート (3.4 μ L、0.24 mmol) を添加したのち、トルエンを減圧溜去後 80 °C で 1 時間減圧乾燥することにより 1.2.

0 g の淡黄色の粘稠な液体が得られた。この粘稠な液体は 300 MHz ^1H NMR、IRスペクトルなどの同定により次の構造式を有する Si - H 含有エーテル系化合物であることがわかった。

合成例 5

200 mLの4つ口フラスコに、3方コック付冷却管を、均圧滴下ロート、温度計、回転子、ガラスストッパーを取り付けたものを用意した。窒素雰囲気下、環状ポリハイドロジエンシロキサン



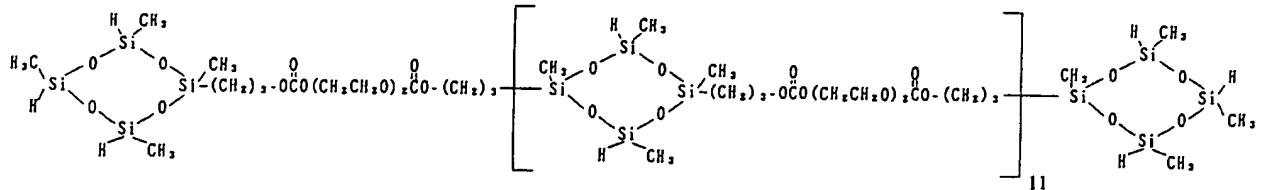
(信越化学製、LS 8600) 12.03 g (50 mmol) 及びトルエン 20 mLをフラスコ内に仕込んだ。

ジエチレングリコールジアリルカーボネート



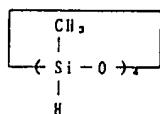
(RAV-7N、三井石油化学製) 5.49 g (20 mmol)、塩化白金酸触媒溶液 ($\text{HgPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.0 g をエタノール / 1, 2-ジメトキシエタン (1 / 9 V / V) 9 g に溶解したもの) 41 μl をトルエン 50 mLに溶解したものを滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを 50 °C のオイルバスにつけて、窒素雰囲気下にて該トルエン溶液をフラスコ内へ

1.5 時間かけて滴下した。滴下終了後 IR スペクトルを測定したところ、1640 cm^{-1} の付近のオレフィンの吸収が完全に消失していたので、この時点で攪拌を終了した。反応混合物にジメチルアセチレンジカルボキシレート (34 μl 、0.24 mmol) を添加したのち、エバボレートして揮発分を除去することにより、少し粘稠な淡黄色液体 0.2 gを得た。該カーボネート系化合物のヒドロシリル基は IR スペクトルで 2170 cm^{-1} の強い吸収として確認された。また 300 MHz の NMR で Si-H のピークと Si-C-H; とのプロトンの強度比 (実測値 0.181) と計算上の強度比を比較することによって、該化合物は平均して下記式の構造を有することがわかった。これを基に単位重量中の Si-H 基の数を計算すれば 0.47 mol / 100 g であった。



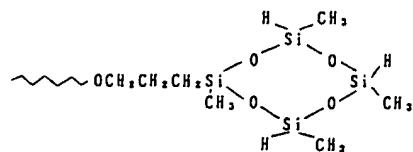
合成例 6

攪拌棒、滴下ロート、温度計、3方コック、冷却管を備え付けた1ℓ4つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポリシロキサン



(信越化学製、LS 8600) 41.7 g (0.173 mol) をフラスコ内に仕込んだ。合成例1で合成した分子末端の9.2%がアリル基であるボリブロビレンオキシド300 g (アリル基のモル数0.069 mol)、トルエン230 mL、及び塩化白金酸触媒溶媒 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 1.0 g をエタノール／1, 2-ジメトキシエタン(1/9 V/V) 9 Gに溶解させたもの) 83 μL からなるトルエン溶液を滴下ロートへ仕込んだ。フラスコを70℃に加熱し、該トルエン溶液を1分間に約2 mLの割合で5時間かけて滴下した。その後反応温度を80℃に上げ、約6時間攪拌した時点で、反応溶液中の残存アリル基をIRスペクトル分析法により

定量したところ、 1645 cm^{-1} の炭素-炭素2重結合が消失していることが確認された。反応混合物にジメチルアセチレンジカルボキシレート（ $1.18\mu\ell$ 、 0.83 mmol ）を添加した後、反応系中のトルエン及び未反応の過剰の環状ポリシロキサンを除去するために減圧脱気を 80°C で3時間行い、ヒドロシリル基を有するポリプロピレンオキシド約 315 g が、淡黄色、粘稠な液体として得られた。E型粘度計による粘度は 310 ポイズ （ 40°C ）であった。該ポリプロピレンオキシド中のヒドロシリル基はIRスペクトルで 2150 cm^{-1} の強い吸収として確認された。 300 MHz のNMRスペクトルを分析し、 $\text{Si}-\text{CH}_2$ と $\text{Si}-\text{CH}_2-$ とを合わせたピークの強度と $\text{Si}-\text{H}$ のピークの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均1.31個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ハイドロジェンポリシロキサンにより1部分子量が増大した、次式の分子末端を有するポリプロピレンオキシドである。



実施例 1～12

合成例 1 で得た有機重合体、合成例 2、4、5、または 6 で得られた Si-H 基含有化合物、粘着付与樹脂〔テルベン-フェノール樹脂（安原油脂製、商品名：YS ポリスター T-115）〕、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（チバガイギー社製イルガノックス 1010）、及び塩化白金酸触媒溶液 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 1.0 g をエタノール／1.2-ジメトキシエタン (1/9 V/V) 9.9 g に溶かしたもの) を第 1 表に示す量計量し、よく混合したのち波圧下脱泡した。得られた粘着剤組成物を乾燥後の厚さが 25 μm になるように厚さ 25 μm のポリエステルフィルム状に塗工し、100 °C で 2 分間硬化させて粘着テープを作製した。こうして得られた粘着テープをステンレス板に貼り、60 分放置後に 23 °C で 200 mm/min の

剥離速度で 180° 剥離試験を行ない、剥離に要する力を測定した。結果を第 1 表に示した。

また、上記粘着剤用組成物の 1 部をゲル化試験器の上に取り、所定温度でスナップアップタイム（ゴム弾性体になるまでの時間）を測定した。結果を第 1 表に示した。第 1 表より、本発明の粘着剤用組成物は、高温速硬化性であることが分かった。

実施例 13～15

1, 9-デカジエン、合成例 6 の Si-H 基含有重合体を用いる以外は実施例 1～12 のときと同様にして粘着剤組成物を作製し、その 180° 剥離強度を測定した。また粘着剤組成物のスナップアップタイムを同様に測定した。結果を第 1 表に示す。

実施例 16～18

合成例 3 で製造したジアリルビスフェノール A、合成例 6 の Si-H 基含有重合体を用いる以外は実施例 1～12 のときと同様にして粘着剤組成物を作製し、その 180° 剥離強度を測定した。ま

た粘着剤組成物のスナップアップタイムを同様に測定した。結果を第 1 表に示す。

比較例 1～3

両末端がジメトキシメチルシリル基で封鎖されたポリプロピレンオキシド（分子量 8000）、粘着付与樹脂〔テルベン-フェノール樹脂（安原油脂製、商品名：YS ポリスター T-115）〕、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（チバガイギー社製イルガノックス 1010）、および硬化触媒（ジブチルスズ系、日東化成製 U-220）を第 1 表に示す割合で混合した。得られた粘着剤組成物を用いて上記と同様に粘着剤を作製し、その 180° 剥離強度を測定した。また粘着剤組成物のスナップアップタイムを同様に測定した。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

実施例番号	(A) 成分		(B) 成分		T-115 (g)	イカガノックス 1010 (g)	硬化触媒	180° 剥離強度 hg (<u>25mm</u>)	スナップアッブ タイム (100°C)
	種類	重量 (g)	種類	重量 (g)					
1	合成例1 の重合体	3.85	合成例2 の化合物	0.14	1.6	0.03	1% H ₂ PtCl ₆ 6 μℓ	0.18 (100)	22°
2	"	"	"	"	2.4	"	"	0.50 (100)	25°
3	"	"	"	"	3.2	"	"	1.25 (60)	38°
4	"	3.85	合成例4 の化合物	0.15	1.6	"	1% H ₂ PtCl ₆ 12 μℓ	0.50 (100)	17°
5	"	"	"	"	2.4	"	"	0.75 (100)	24°
6	"	"	"	"	3.2	"	"	1.35 (100)	38°
7	"	3.85	合成例5 の化合物	0.15	1.6	"	"	0.15 (100)	19°
8	"	"	"	"	2.4	"	"	0.45 (100)	29°
9	"	"	"	"	3.2	"	"	0.70 (100)	40°
10	"	2.96	合成例6 の化合物	0.14	1.6	"	"	0.18 (100)	22°
11	"	"	"	"	2.4	"	"	0.50 (97)	32°
12	"	"	"	"	3.2	"	"	1.65 (0)	51°
13	1,9- ジカジエン	0.18	"	3.82	1.6	"	1% H ₂ PtCl ₆ 30 μℓ	0.40 (80)	24°
14	"	"	"	"	2.4	"	"	0.45 (0)	33°
15	"	"	"	"	3.2	"	"	0.90 (0)	48°
16	合成例3 の重合体	0.38	"	3.62	1.6	"	"	0.25 (100)	22°
17	"	"	"	"	2.4	"	"	0.30 (100)	42°
18	"	"	"	"	3.2	"	"	0.68 (100)	1' 05"

第 1 表 (つづき)

比較例番号	(A) 成分		(B) 成分		T-115 (g)	イカガノックス 1010 (g)	硬化触媒	180° 剥離強度 hg (<u>25mm</u>)	スナップアッブ タイム (100°C)
	種類	重量 (g)	種類	重量 (g)					
1	両末端ジメトキシメチルシリル基				1.6	0.03	U-220 0.12g	0.70 (100)	40°
2	封鎖ボリプロピレンオキシド				2.4	"	"	0.73 (100)	1' 15"
3	4.0 g				3.2	"	"	0.90 (60)	1' 45"

注 1) (A) 成分および (B) 成分は、60%トルエン溶液として用いた。

注 2) 180° 剥離強度の項の () 内の値は、界面剥離率を表す。

(作用・効果)

以上のように、本発明の粘着剤組成物は硬化速度
が速く、ライン生産にも好適である。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社

代理人 弁理士 伊丹 健次

